

1.) Wo kommt Helium vor & wie wird es gewonnen?

Vorkommen:

Im Weltall: • zweithäufigstes Element ca. 23%

Auf der Erde:

- Erdgas (zwischen ppm & 10 mol%)
- Mineralien (Zerfallsprodukt von Uran & Thorium)
- Luft (an Erdoberfläche $5 \cdot 10^{-4}$ mol%
in 300-600km Höhe: häufigstes Element)
- Ozean ($3 \cdot 10^{-9}$ mol%)

absteigende Menge ↓

Amerika u. Russland haben größte Reserven (in Form fossiler Brennstoffe)
Daneben Qatar, Algerien, Polen, Kanada & Australien

Gewinnung:

absteigende Menge ↓

- Kondensation → grobe Trennung durch niedrigen He Siedepunkt
→ Rohheliumgemisch 70-80% He
- Adsorption → Feinreinigung durch unterschiedliche Abscheidungsrate der Komponenten
- Absorption
(• Permeation)

Prozess:

Vorreinigung durch Abkühlen → partielle Kondensation → fraktionieren
in reine Produkte → Grob- & Feinreinigung des Heliums

2.) Physikalische Eigenschaften von Helium & Stickstoff:

Helium:

- Edelgas He
- Ordnungszahl: 2
- Ionisierungsenergie: 24,587 eV
- Schmelzpunkt: 0,95 K
- Siedepunkt: 4,216 K
- Dichte: $0,17 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

- zwei Modifikationen: He I über und He II unterhalb von 2,186 K & 0,384 MPa

- He II ist suprafluid, bester Wärmeleiter (300-fach besser als Silber)

- Eigenschaften:
 - farb-, geruch-, geschmacklos
 - extrem tief siedend
 - ungiftig
 - nicht korrosiv
 - außerordentlich reaktionsträge
 - stets atomar

Stickstoff:

- N
- Ordnungszahl: 7
- Ionisierungsenergie: 14,534 eV
- Schmelzpunkt: 63,05 K
- Siedepunkt: 77,15 K
- Dichte: $1,25 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

- Eigenschaften:
 - farb-, geruch-, geschmacklos
 - tief siedend
 - nicht brennbar
 - reaktionsträge
 - elementar stets zweiatomiges Molekül

3.) Welche Gefahrenpotentiale ergeben sich im Umgang mit Kryoflüssigkeiten?

flüssigkeitsunabhängig:

- 1) Versprödung aller Materialien
- 2) Verbrennung bei der Manipulation
- 3) plötzlicher Druckanstieg beim Verdampfen der Flüssigkeiten
 - Verpuffen
 - Explosion

flüssigkeitsabhängig:

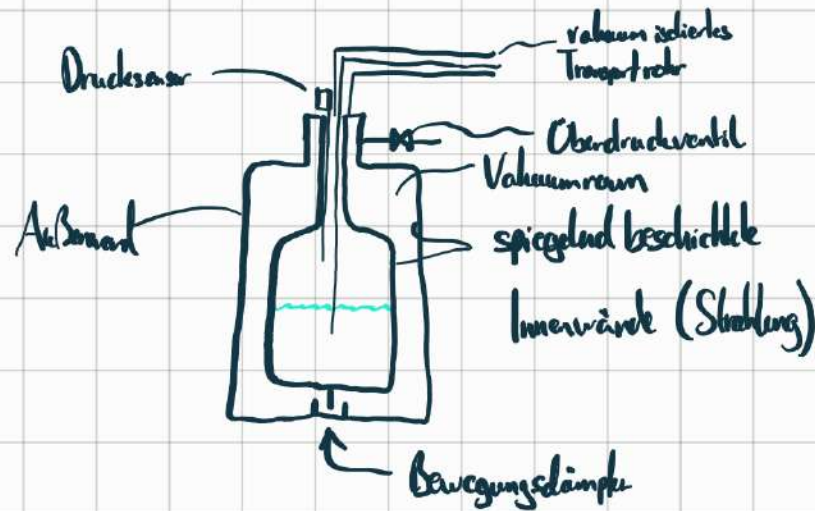
- 4) Entflammbarkeit (Wasserstoff, Methan, Ethan, Ethylen)
- 5) Sauerstoffanreicherung → erhöht Entflammbarkeit
- 6) Sauerstoffabnahme → Erstickengefahr

4.) Schutzmaßnahmen beim Umgang mit Kryoflüssigkeiten:

- Benutzungsanweisungen der Hersteller beachten (Instrumente)
- gut durchlüfteter Arbeitsraum
- Schutzbrille, dicke, weiche Leder-/Kunststoffhandschuhe,
- persönlicher Sauerstoffmonitor
- trockene Kleidung
- Sicherheitsventile & Berstscheiben

5.) Sicherheitseinrichtungen an und Aufbau von Dewars:

- Sicherheitsventile & Berstschilder (oft in redundanter Ausführung)
- Bewegungsdämpfer
- Füllstandanzeige / Drucksensor



6.) Hauptsätze der Thermodynamik:

0. Hauptsatz:

"Sind die Systeme A & B miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht sowie B & C, so sind auch A & C miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht."

1. Hauptsatz:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

"In einem geschlossenen System ist die Summe aus zu- und abgeführter Wärme und Arbeit gleich der Änderung der inneren Energie."

2. Hauptsatz:

"Die Entropie in geschlossenen Systemen kann nur zunehmen."

"Ein Perpetuum mobile zweiter Art ist unmöglich."

"Eine periodisch arbeitende Maschine die Arbeit bei Abkühlung eines Wärmereservoirs verrichtet ist unmöglich."

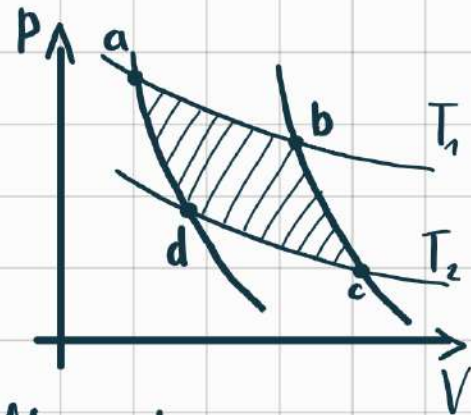
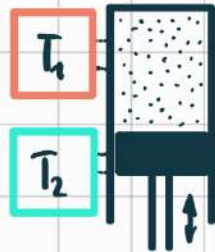
3. Hauptsatz:

"Es ist nicht möglich ein System bis zum absoluten Nullpunkt abzukühlen."

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

7.) Carnot Prozess:

- reversibler Wärme-Kraft-Prozess
- bester Wirkungsgrad aller Wärme-Kraft-Maschinen
- bei Umkehr Kältemaschine
- Wirkungsgrad nur abhängig von Anfangs & Endtemperatur



1) $a \rightarrow b$ Isotherme Kompression: $\Delta T = 0$

↳ Volumenarbeit durchführen

↳ Wärme abgeben durch Kühlung um $\Delta T = 0$ zu halten

2) $b \rightarrow c$ Isentrope Kompression: $\Delta Q = 0$ (adiabatisch reversibel)

↳ Temperaturanstieg durch Volumenarbeit $\Rightarrow \Delta U \uparrow$

↳ kein Wärmeaustausch mit Umgebung

3) $c \rightarrow d$ Isotherme Expansion: $\Delta T = 0$

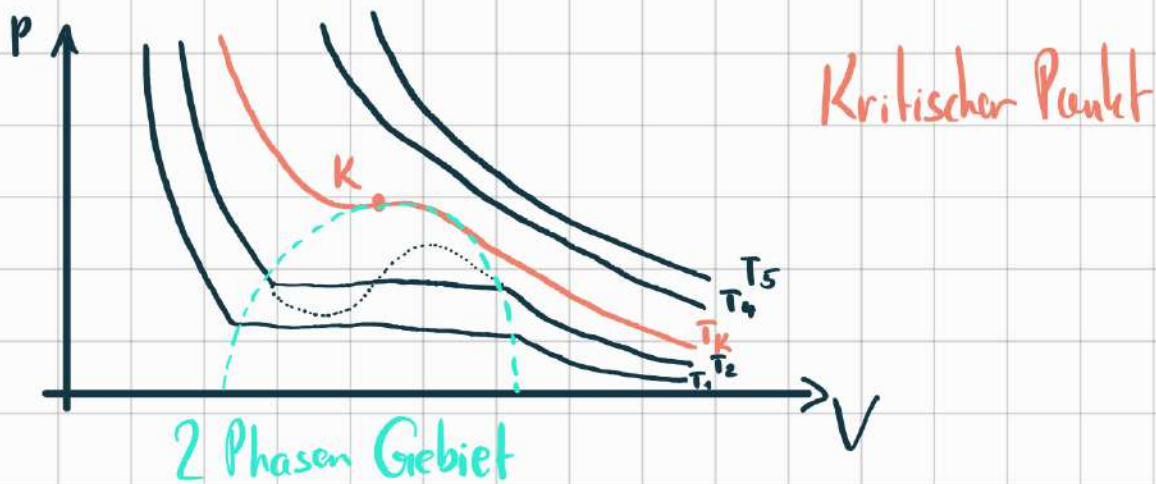
↳ heißes Gas expandiert unter Heizung von außen

4) $d \rightarrow a$ Isentrope Expansion: $\Delta Q = 0$ (adiabatisch reversibel)

↳ Expansion aus innerer Energie des Gases

\Rightarrow Temperatur sinkt, Volumen steigt

8.) p-V Diagramm für ein reales Gas:



Berücksichtigung der Ausdehnung der Gasmoleküle & der gegenseitigen Wechselwirkung

$$pV = nRT \longrightarrow \left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V-b) = nRT$$

Van der Waals'sche Zustandsgleichung

Isotherme hat Wendepunkt im kritischen Punkt

Oberhalb der kritischen Temperatur kann keine flüssige Phase durch Druckerhöhung eintreten (und auch allgemein)

9.) Entropie S , $[S] = \frac{J}{K}$:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$S = k_B \ln(\omega)$$

- S ist Zustandsgröße
- Maß für die Unordnung eines Systems
- Thermodynamisches Gleichgewicht wird durch die wahrscheinlichste Verteilung von Teilchen auf die verschiedenen zur Verfügung stehenden Energieniveaus erreicht.
- Die wahrscheinlichsten Prozesse in einem isolierten System, sind jene, bei der die Entropie zunimmt oder konstant bleibt.

10.) Enthalpie H , $[H] = J$:

$$H = U + pV$$

- für isobare Prozesse gilt $dH = dU$ da $dp = 0$
 $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{dQ}{dT}\bigg|_p = C_p$; $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT}\bigg|_V = C_V$

- Veranschaulicht bei stationären Arbeitsvorgängen in der Technik den Energiefluss ohne dabei genaue Prozessabläufe kennen zu müssen.

11.) Clausius Clapeyron'sche Gleichung:

$$\underline{\frac{dT}{T} = \frac{V_g - V_a}{Q_v} dp}$$

Zur Bestimmung der Phasengrenzen

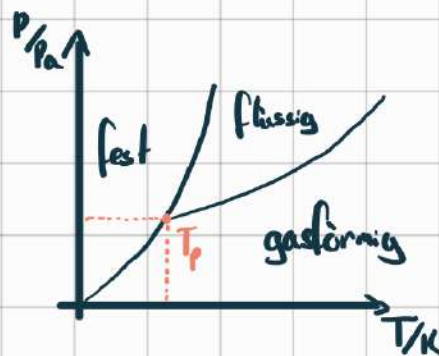
z. B.: $V_g \gg V_a$ & $pV = RT$:

$$\rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{V_g}{Q_v} dp = \frac{RT}{Q_v} \frac{dp}{p} \rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{Q_v}{R} \frac{dT}{T^2}$$

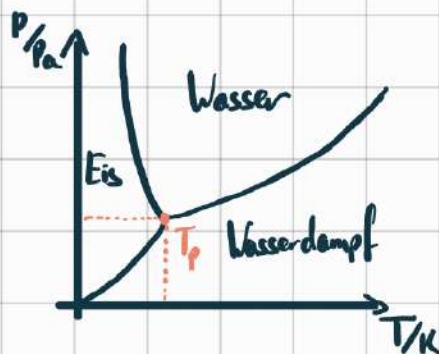
$$\Rightarrow p(T) = p_0 \cdot e^{-\frac{Q_v}{RT}}$$

Dampfdruckkurve eines Gases

- klassische Phasendiagramme:
z. B. CO_2



- Wasser:



12.) Joule-Thomson Entspannung & 13.) Inversionsgebiet:

- Ein Gas strömt ohne Arbeit zu verrichten (z.B.: durch Drosselventil) aus kleinem Volumen hohen Drucks in großes Volumen niedrigeren Drucks und kühlt dabei ab.
- Effekt nur bei realen Gasen (Van der Waals) erklärbar

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = nRT$$

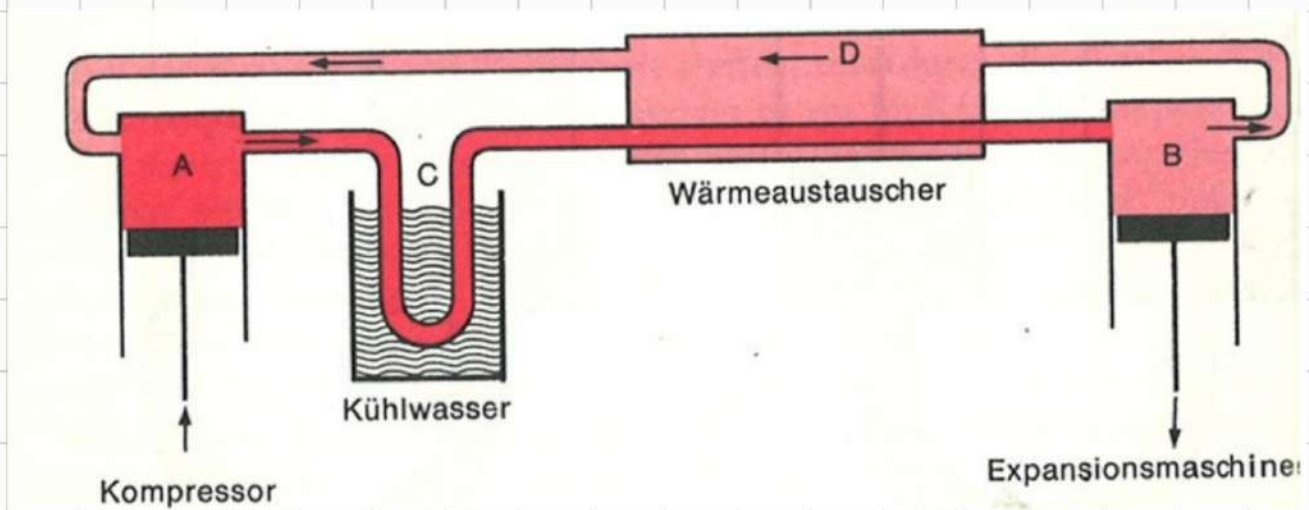
- Gasteilchen überwinden bei der Expansion die gegenseitige Anziehung durch ihre kinetische Energie. Die nötige kinetische Energie wird dabei der potentiellen (thermischen) Energie entzogen \rightarrow eine geringe Temperatur stellt sich ein.
- Das Gas kann sich auch erwärmen z.B.: bei abstoßender Wechselwirkung zwischen den Teilchen. Maß dafür: Inversionstemperatur $T_i = \frac{2a}{Rb}$
- Entspannung oberhalb $T_i \rightarrow$ selbständige Erwärmung
- Entspannung unterhalb $T_i \rightarrow$ selbständige Abkühlung
- Bei Wasserstoff, Helium & Neon liegt Inversionstemperatur unter Raumtemperatur daher nicht direkt über Joule-Thomson Entspannung abkühlbar

14.) Methoden der Gasverflüssigung:

allgemein: Hoher Druck & niedrige Temperatur (unterhalb T_k)

◦ 15.) Verfahren von Cailletet

Sauerstoff bei ca. 300atm \rightarrow Erzeugung flüssigen Sauerstoffs

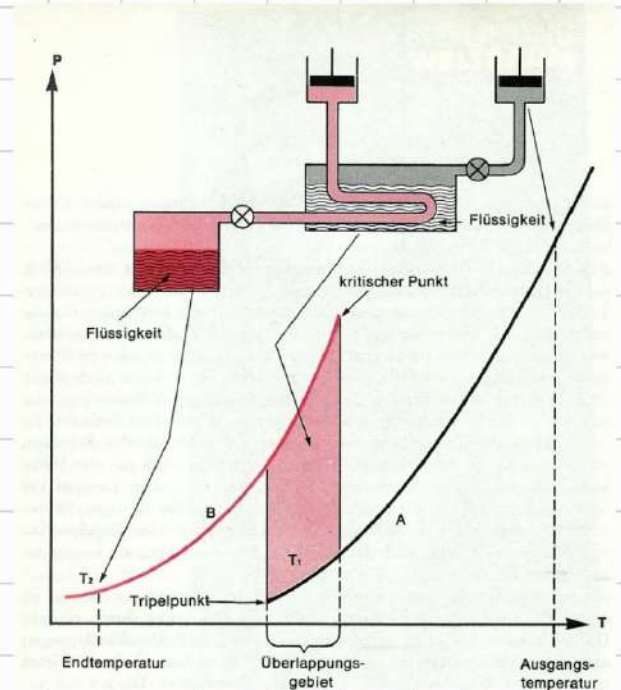


Spätere Linde-Maschine ersetzt Expansionsmaschine durch Expansionsventil mit Ausnutzung des Joule-Thomson Effekts
zusätzliche Kühlung durch Gegenstromapparat

16.) Verfahren von Pictet:

Kaskadenverfahren
mit schwefeliger & Kohlensäure

Vorstufen verwenden
Joule Thomson Entspannung
mit Gasen höheren T_K um
Temperatur abzusenken



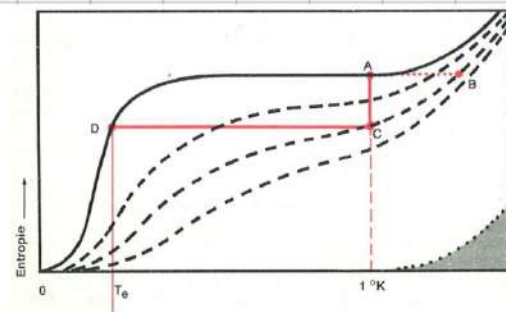
17.) Adiabatische Entmagnetisierung (S-T-Diagramm)

Ausnutzung der Entropie des Spingitters

Paramagnet hat bei Feld 0 hohe
Entropie, mit Feld geordneter \rightarrow
niedrige Entropie

$$M = \chi H \quad ; \quad \chi = \frac{C}{T}$$

\hookrightarrow Suszeptibilitätsänderung (\rightarrow Ordnung durch Magnetfeld)
mit sinkender Temperatur umso effektiver



1. Paramagnet wird auf ca. 1 K abgekühlt (Punkt A).
2. Es wird ein Feld angelegt. Durch die entstehende Magnetisierungswärme würde der Punkt B erreicht werden. Um das zu verhindern muss der Prozess isotherm ablaufen. Das wird durch Kopplung an das He-Bad ermöglicht. D.h. System geht auf Punkt C.
3. Das Feld wird wieder abgeschaltet. Dabei ist der Paramagnet vom He-Bad entkoppelt (adiabatischer Prozess). Das System muss zurück auf die Nullfeldkurve (Punkt D) \Rightarrow starke Temperaturreduktion.

wichtig für Material: \circ Paramagnetisch bis zu tiefsten Temperaturen
 \circ hohe spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen
 \Rightarrow Salze seltener Erden & Alaune

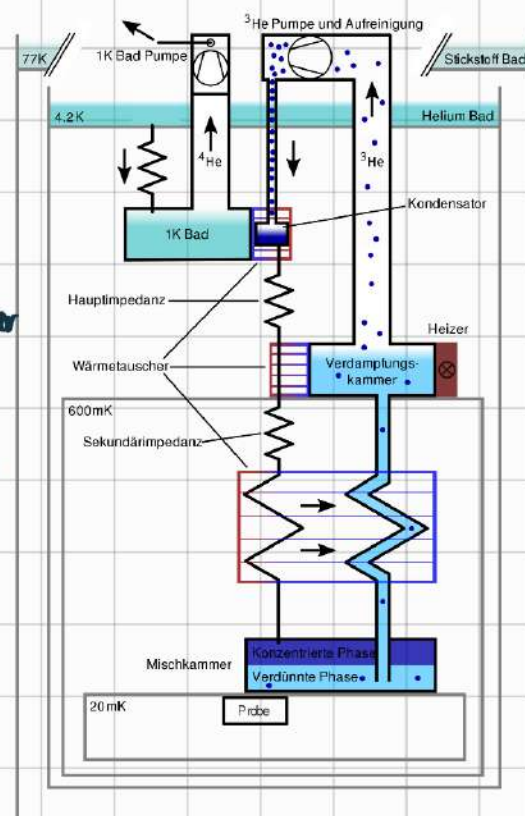
- kostendominante Verschaltung zweier Salze kann zur weiteren Temperaturreduktion oder zur Temperaturstabilisierung genutzt werden
- Abkühlmechanismus ist gleichzeitig sein eigenes Thermometer wenn magnetische Wechselwirkung bekannt ist \Rightarrow Suszeptibilitätsmessung
- Maschine muss gut gegen jegliche Form von Wärmeeintrag geschützt sein
- Temperaturen bis ca. 1 mK erreichbar

18.) Kernentmagnetisierung

- selbes Prinzip jedoch weit höhere Magnetfeldstärken notwendig da Kernmomente viel kleiner
- Vorkühlen durch normale Entmagnetisierung & Wärmeschalter
- bei Erreichen der gewünschten Temperatur wird dann Kernstück entmagnetisiert
- Unterschied zwischen Temperaturen des Elektronen & des Kernsystems ist oft problematisch \rightarrow Spin Gitter Relaxationszeit möglichst klein \rightarrow Elektronensystem passt sich Kernsystem an
- Maschine muss gut gegen jegliche Form von Wärmeeintrag geschützt sein sogar kosmische Hintergrundstrahlung ($10^{-11} \frac{W}{kg}$) ist merkbar
- Temperaturen bis ca. 40 μ K erreichbar

19.) Der He 3-4 Mischkühler

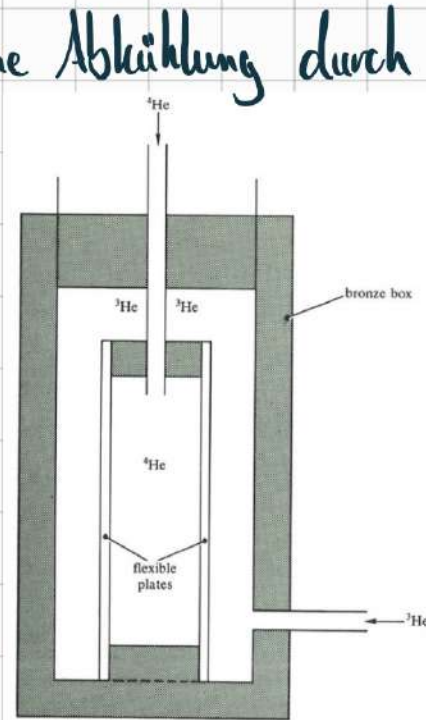
- Helium liegt in 2 Isotopen vor ^3He & ^4He
- ^3He ist für alle Temperaturen bis 6,48% in ^4He löslich
- bei höheren Konzentration zerfällt die Mischung bei tiefen Temperaturen in 2 Phasen → konzentrierte ^3He Phase, oben da geringere Dichte
→ verdünnte Phase ^4He mit 6,48% ^3He
- Da ^4He eine suprafluide Flüssigkeit bildet, sind die Eigenschaften vom ^3He in der verdünnten Phase gleich wie dünnes ^3He Gas in sonst leerem Raum
- Zwischen den Phasen herrscht thermodynamisches Gleichgewicht
→ ständiges Überstreken von ^3He aus konzentrierter Phase in verdünnte um die 6,48% beizubehalten, vice versa
- Prozess entspricht Verdampfen von ^3He aus konzentrierter Phase → benötigte Verdampfungswärme wird Umgebung entzogen → Kühlung wenn ^3He aus verdünnter Phase kontinuierlich abgepumpt wird
- Verdampfungskühler / Mischkühler möglich, Funktionsprinzip ähnlich, Aufbau anders
- Beim Mischkühler wird ein Teil der verdünnten Phase in einer Verdampfungskammer erhitzt um Abdampfen von ^3He und somit Trennung von ^4He zu ermöglichen
- ^3He wird dann über Kühlkreislauf wieder der konzentrierten Phase hinzugefügt



Mischkühler

20.) Pomeranduk-Kühler:

- Festes ^3He hat aufgrund von Kernspinordnungseffekten eine höhere Entropie als flüssiges ^3He .
- Dadurch kann flüssiges ^3He bei ca. 0,3K eine Abkühlung durch isentropische Kompression erfahren
- direkte Druckbeaufschlagung funktioniert technisch nicht \rightarrow Umweg über ^4He , ^4He aber bei geringerem Druck fest als ^3He \rightarrow Druckerhöhung über Kammer mit flexiblen Wänden einbringen
z.B.: Anufrier-Zelle
- Vorteil: bei tiefen Temperaturen effektiver als Mischkühler & feldunempfindlich
- Nachteil: gut nur für Unterdruck von ^3He

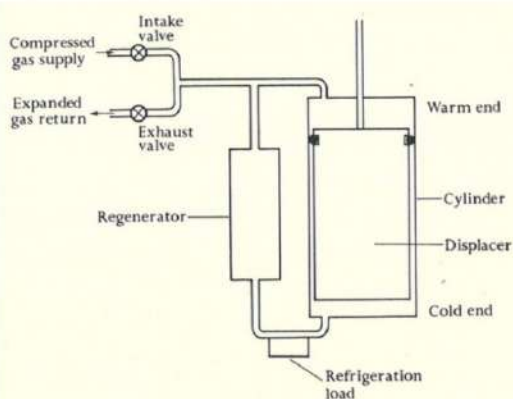


Anufrier-Zelle

21.) Gifford Mac-Mahon Kühler

Ein- oder mehrstufige Kühlmaschine mit Kühlkörper ohne Verwendung von Kryoflüssigkeiten zur direkten Abkühlung von Experimenten.

4-Phasen-Prozess:



1. Verdichtungsphase:

Verdränger beim kalten Ende, warmes Volumen ist maximal, Eingangsventil wird geöffnet und warmes komprimiertes Gas strömt ein.

2. Aufnahme phase:

Eingangsventil bleibt offen, Verdränger geht nach oben, kaltes Volumen wird größer, warmes wird kleiner \Rightarrow Gas strömt durch Regenerator ins kalte Volumen, Gas strömt nach um Druck zu halten.

3. Expansionsphase:

Eingangsventil wird geschlossen, Ablassventil wird langsam geöffnet Gas im kalten Volumen wird durch Expansion gekühlt.

4. Ablassphase:

restliches Gas wird bei Absinken des Verdrängers abgeblasen, Ablassventil wird geschlossen.

◦ Oft als Vorstufe für andere Kühler da nur bis ca. 1,3 K verwendbar.

22.) Primäre Thermometer

Messen Temperatur auf Grund eines physikalischen Effekts

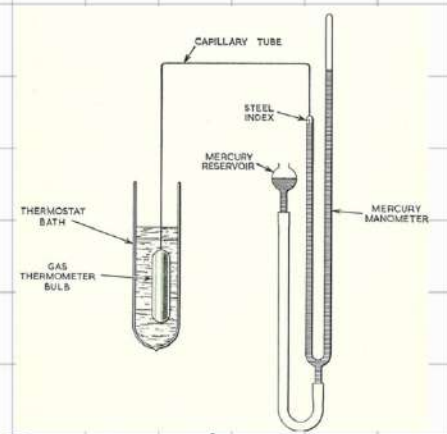
- Gasthermometer
- Dampfdruckthermometer
- ^3He -Schmelzkurventhermometer
- Renschthermometer
- Kernorientierungsthermometer
- Mossbauer-Effekt-Thermometer
- Osmotischer Druck von ^3He und ^4He

• Gasthermometer:

- 2 Arten: konstanter Druck
konstantes Volumen

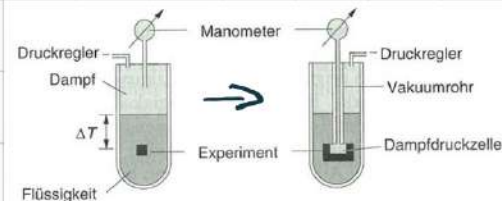
- Messtemperatur bei $V = \text{konst}$ proportional zu Druck

- Probleme: Totvolumen, therm. Volumsänderung, Temp.gradienten im Gas, Gas nicht ideal, Ab- & Desorption von Gasmoleküle an Wänden



• Dampfdruck-/ ^3He -Schmelzkurventhermometer:

- einfacher & genauer als Gasdruckthermometer
- Abhängig von Messtemperatur muss richtige Flüssigkeit verwendet werden
- Clausius Clapeyron Gleichung zur Temperaturbestimmung
- Verwendung von Tabellen da nicht exakt berechenbar
- Problem: thermische Leitfähigkeit von Kryoflüssigkeiten klein \rightarrow hoher Temperaturgradient \rightarrow evaluierte Dampfdruckzelle oder direkte, kapazitive Messung am Experiment



• Kernorientierungsthermometer:

- Emission von γ -Quanten bei radioaktivem Zerfall beeinflusst durch Orientierung des Kernspins \rightarrow Ausrichtung aller Kernspins mit Magnetfeld
- Anisotropie des Emissionswinkels & Intensität zur Temperaturbestimmung
- Problem: relativ lange Messzeiten, self heating bei hoher Aktivität

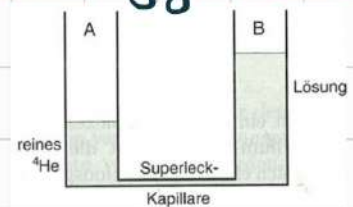
• Mössbauer-Effekt-Thermometer:

- ähnlich wie Kernorientierungsthermometer aber höhere Energien und bewegte Quelle/Absorber nötig

• Osmotischer Druck von ^3He und ^4He :

- Konzentrationsunterschiede zweier über ein Supraleck verbundener $^3\text{He}/^4\text{He}$ Mischungen erzeugen stark temperaturabhängigen osmotischen Druck

- Anwendbar zwischen 10 & 700mK



23.) Sekundär Thermometer:

...sind Thermometer die gegen andere oder Fixpunkte geeicht werden müssen. Kriterien für gute Messgeräte:

- einfache Messbarkeit
- kurze Zeitkonstante
- Stabilität
- Reproduzierbarkeit
- hohe temp. Empfindlichkeit
- unempfindlich auf Umwelteinflüsse
- billig
- klein

• elektrische Widerstandsthermometer:

R hauptsächlich durch freie Weglänge bestimmt, Gitterschwingungen
R sinkt mit Temperatur bis $\Theta_D/3$ linear dann flacher \rightarrow unempfindlicher

- Platinwiderstand: recht linear, Θ_D niedrig, chemisch inert, leicht bearbeitbar
 - spannungsfrei in Helix gewickelt & eingegossen
 - hauptsächlich von Pt Reinheit abhängig, bis auf 1K genau Verwendung bis ca. 20K, mit Anpassen genauer möglich

- Legierungen:
 - z.B.: Rh mit 0,5% Fe
 - ähnlich wie Platin aber unter 30K empfindlicher durch magnetische Streuung der Leitungselektronen

- Halbleiter:
 - gut für tiefe Temperatur, z.B.: hochdotiertes Ge/Si
 - Meist hochdotierter Ge-Einkristall spannungsfrei auf Golddrähten aufgehängt und in Kapsel mit He-Gas eingebaut
 - inhomogene Verteilung der Dotationsatome sorgen für große Abweichungen von Theorie \rightarrow fitten notwendig
 - Probleme: self heating, ungeeignet in Magnetfeldern

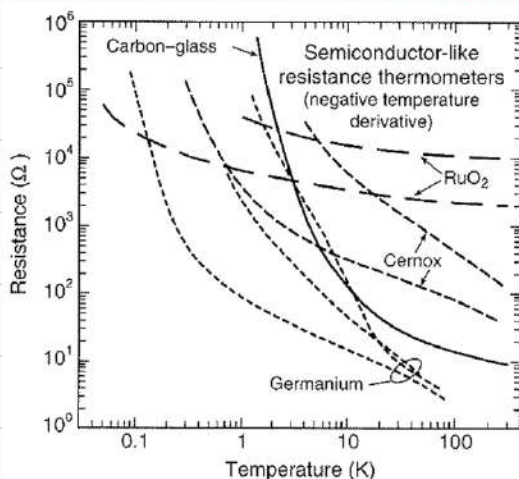
- Vorteile: hohe Langzeitstabilität, gut reproduzierbar
→ Verwendung als Eichwiderstand

- Kohlewiderstände:
 - sehr billig da normaler Industriewiderstand
 - relativ unempfindlich bei Magnetfeldern
 - Widerstand stark unterschiedlich je nach Sensorbauweise
 - schlecht reproduzierbar, self heating hoch, Alterungseffekte

- Carbon-Glass:
 - Kohlenstoff Filamente in Hohlraum von Borsilikat-Glas
 - Empfindlichkeit & Reproduzierbarkeit höher aber feldempfindlicher als Kohlewiderstände, sonst ähnlich

- Cernox:
 - am besten für Temperaturmessungen in hohen Magnetfeldern
 - Fehler bei 4,2K in 20T: $\leq 2\%$ \Rightarrow sehr genau
 - robuster und besser thermisch anheppelbar als Carbon-Glass
 - bei therm. Zyklieren Reproduzierbarkeit schlechter

- Dichfilm RuO₂:
 - gut für sehr tiefe Temperaturen (25mK - 800mK)
 - klein, billig, sehr gut reproduzierbar, Feldabhängigkeit gering
 - starkes Überhitzungsproblem, schneller kaputt bei thermischem Zyklieren als andere Widerstände



Vergleich von Halbleiter Widerständen

- Dehnmessstreifen:
 - ändern Widerstand mit thermischer Ausdehnung
- Dioden:
 - Siliziumdioden sehr klein & billig
 - einfache Messung, nur Voltmeter
 - Signal in Volt-Größenordnung → hohe Auflösung
 - Reproduzierbarkeit nicht so gut → absolute Genauigkeit nicht so groß
 - Eichung & Messstrom muss gleich sein (abhängig)
 - unter Teil self heating
 - Si-Dioden stark feldabhängig
 - GaAs besser als Si → höhere Empfindlichkeit, geringere Feldabhängigkeit
- Kapazitäts-thermometer:
 - Temperaturabhängigkeit dielektrischer Eigenschaften
 - Kapazitätsmessung sehr genau möglich
 - speziell glasartiges Material bis zu tiefsten Temp. messbar (mK)
 - fast feldunabhängig
 - schlecht reproduzierbar, thermische Hysterese, Alterungseffekte
 - Verwendung mit 2. Thermometer zum Konstanthalten der Temperatur
- Thermoelemente:
 - Seebeck Effekt
 - direkte Messung von ΔU schwierig → Thermospannung zwischen 2 unterschiedlichen Leitern messen
 - mechanische Spannung unbedingt vermeiden
 - Vorteile: billig, einfach, großer Temperaturbereich, sehr lokale Messung, wenig Wärmeeintrag, gut reproduzierbar

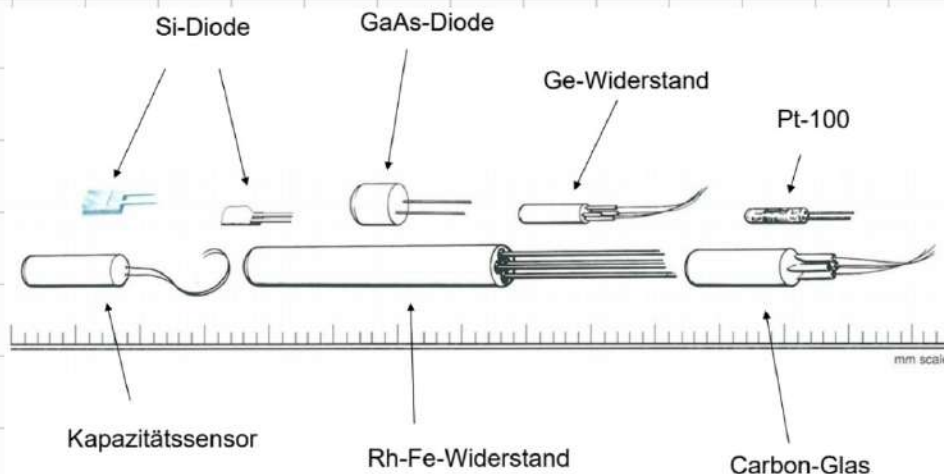
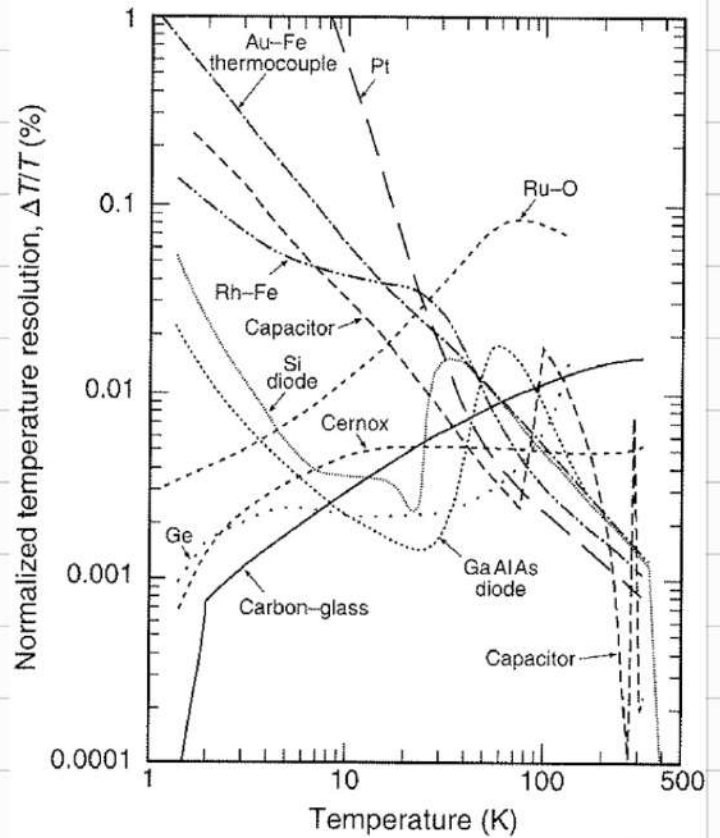
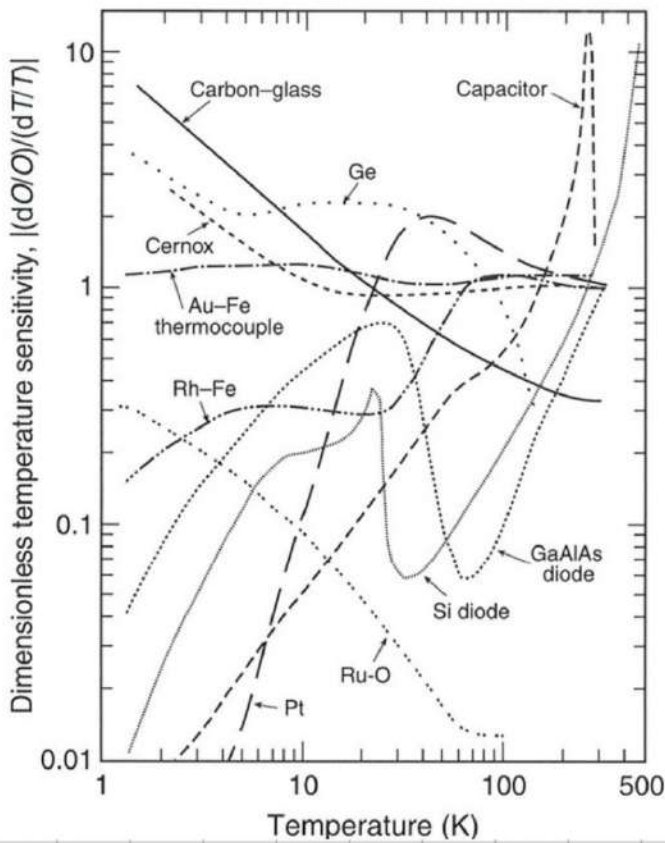
- Nachteile: für $T \rightarrow 0$, Thermokraft gegen 0
 \Rightarrow nur oberhalb 10K geeignet,
 Spannungen klein (μV bis mV)
- für tiefe Temp: Thermoelemente mit magnetischen Verunreinigungen

◦ CMN/CLMN:

- Cer magnesium nitrat & Cerlanthanmagnesiumnitrat
- Messung der Suszeptibilität bis 1mK

◦ NMR:

- Nuclear Magnetic Resonance
- Kernspin-Paramagnetismus, auch Suszeptibilitätsmessung



24.) Wärmeleitungsprozesse:

- Wärmeleitung: mechanische Berührung
 - dielektrische Festkörper: Gitterschwingungen
 - elektrisch leitende Festkörper: Elektronen & Gitterschwingungen
 - Flüssigkeiten & Gase: Stöße der Flüssigkeit-/Gaspartikelchen
- Konvektion: Transport von Energie per Teilchenfluss
- Wärmestrahlung: Emission/Absorption elektromagnetischer Strahlung